

Gd 化合物で見つかったスピン三量体のらせん磁気秩序

三角格子やカゴメ格子、パイロクロア格子など、全体でつじつまの合うスピン配置を見出しにくい磁性体はフラストレーション系と呼ばれ、単純な予想とは異なる秩序構造や様々な量子効果が出現する舞台として注目を集めてきた。本研究では、Gd イオンが変形カゴメ格子をなす $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ という物質において、3つの4f電子スピンの強磁性的に結合したスピン三量体を形成し、さらにそれが低温でらせん秩序を起こすという、極めて特殊な新種の秩序状態が見出された。

物質中の電子が互いに相互作用し、自発的な秩序構造が創り出される協力現象は実に多彩である。電子のスピンが同じ向きにそろって強磁性秩序や、互いに逆向きにそろって反強磁性秩序は、構造自体は単純であるが、その起源となる電子間相互作用の詳細に立ち入ると、物質によって、また結晶構造によって、実に多種多様な相互作用の機構がある。一方、三角格子やカゴメ格子のような格子上にスピンが配置され、反強磁性相互作用が働く場合、協力現象に磁気フラストレーションという制限が加わって、立方格子や正方格子のような対称性の高い結晶格子とは異なる意外な側面が見えてくることがある。たとえば、三角格子では全体のつじつまを合わせようと互いに120度の角度を保った秩序構造を形成したり、量子効果が働いて、単純な予想を覆す意外な秩序構造が現れたりする。

最近、広島大学大学院先端物質科学研究科量子物質科学専攻、東北大学金属材料研究所と理学研究科物理学専攻の共同研究グループは、変形カゴメ格子構造を持つ $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ が示す奇妙な磁性に着目し、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設において、共鳴X線散乱法という先端的観測手法を駆使してGdスピンの秩序構造を調べた。その結果、3つのGdスピンの結合したスピン三量体がらせんを描きながら秩序化するという、新種の電子スピン秩序構造を見出した。この成果は、日本物理学会が発行する英文誌 *Journal of the Physical Society of Japan (JPSJ)* の2019年2月号に掲載された。

この物質は図1に示すような結晶構造をしており、磁性を担うGdのスピンは1辺が $d_1=3.7 \text{ \AA}$ の小さな三角形と1辺が $d_2=5.1 \text{ \AA}$ の大きな三角形からなる格子上に配置されている。 $d_1=d_2$ の場合をカゴメ格子というが、この格子はそれを少し変形させた変形カゴメ格子である。磁化率や比熱といった基礎物性測定の結果から、反強磁性的な秩序を示すことはわかっており、一般的には、図1に示すように、三角格子に特有の120度構造が予想される。しかし、高温では強磁性的な相互作用が働いているように見える点など、秩序に至るまでの過程が実に奇妙であることに本研究グループは着目し、小さな三角形のGdスピンの強磁性的に結合してスピン三量体を形成している可能性に焦点を当てた。

共鳴X線散乱は原子内エネルギー準位間の電子状態遷移とX線回折の両方の特徴を兼ね備えた手法であり、観測したい元素と電子状態を特定して、電子の電荷・スピン・軌道の周期的秩序構造を調べる手法である。高強度・高輝度でエネルギー可変な偏光ビームという放射光X線の特徴を生かした測定法であり、測定対象によっては中性子散乱よりも優れた手法になり得る。本研究ではその利点を生かし、偏光解析等の詳細な測定結果を磁気構造モデルに基づいて解析した結果、Gdスピンによる三量体が図2のようにらせん秩序を形成していることを突き止めた。Gdはf電子7個による $S=7/2$ のスピンをもつので、三量体では $S=21/2$ である。つまり、この系は $S=21/2$ のスピ

ンの三角格子と見ることもでき、それがらせん秩序を形成していると言える。

f 電子は単独の原子に局在する傾向が強く、d 電子系でよく見られる二量体や三量体が形成されることは極めて稀で、ほとんど例がない。三量体に至ってはこれが初の観測例であろう。しかも、それが一般的な 120 度構造ではなく、らせん秩序という独特な秩序を形成する背景には、伝導電子を介した遠方までの相互作用の存在が関係していると考えられる。二段階の相転移を経て、c 面内でのサイン波型構造から c 軸成分を含むらせん構造へと変化する過程も興味深い。これらの秩序機構の解明やらせん秩序を起源とする物性探索など、今後の研究の展開が期待される。

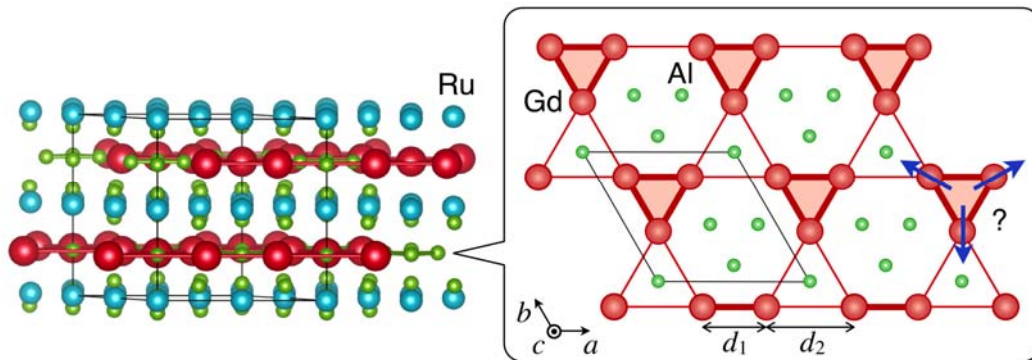


図 1. $Gd_3Ru_4Al_{12}$ の結晶構造. 横から見た図と Gd を含む層を c 軸方向から見た図. 一般的には、スピンの互いに 120 度の角度をもって配置される 120 度構造が予想される。

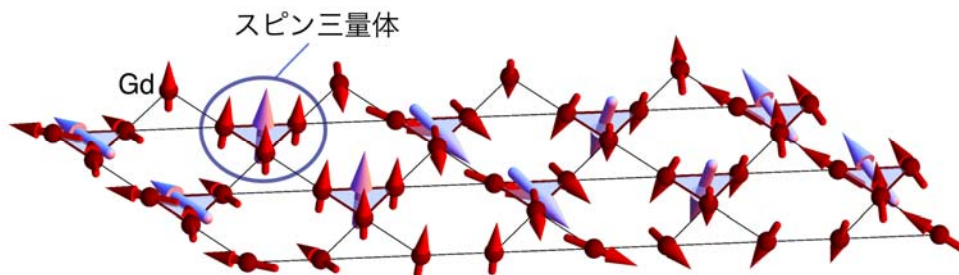


図 2. $Gd_3Ru_4Al_{12}$ で実現するスピン三量体らせん磁気秩序. 各三角形中心の矢印は三量体の合成スピン.

原論文

[Helical Ordering of Spin Trimers in a Distorted Kagome Lattice of \$Gd_3Ru_4Al_{12}\$ Studied by Resonant X-ray Diffraction](#)

[Takeshi Matsumura, Yusaku Ozono, Shintaro Nakamura, Noriyuki Kabeya, and Akira Ochiai: J. Phys. Soc. Jpn. 88 \(2019\) 023704.](#)

問い合わせ先：松村 武（広島大学大学院先端物質科学研究科）
中村 慎太郎（東北大学金属材料研究所）